

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-124654

⑮ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)7月3日
C 08 L 101/00 7445-4J
C 08 K 3/04 6681-4J
// H 01 B 1/24 CAH 8222-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 導電性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-232803

⑰ 出 願 昭58(1983)12月12日

⑱ 発 明 者 岡 村 道 也 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑱ 発 明 者 由 井 浩 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑱ 発 明 者 柿 崎 哲 司 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑱ 発 明 者 木 村 英 次 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 古川 秀利 外1名

明 細 書

1 発明の名称

導電性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

下記(a)~(d)の各成分からなることを特徴とする樹脂組成物であつて、(a)を(a)+(b)基準で96~50重量部、(b)を(a)+(b)基準で4~50重量部、(c)を(b)100重量部に対して10~100重量部および(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して0~50重量部含有した導電性樹脂組成物。

(a)熱可塑性樹脂

(b)BET式比表面積が850 m^2/g 以上のカーボンブラック(A)

(c)BET式比表面積が100 m^2/g 以下のカーボンブラック(B)

(d)不活性フィラー

3 発明の詳細な説明

本発明は、熱可塑性樹脂に特定のカーボンブラックを特定割合で併用配合し、さらに場合により不活性フィラーを少量配合せしめた成形品外觀

(ブツ)および導電性に秀れた樹脂組成物に関する。

熱可塑性樹脂にカーボンブラックを配合して導電性樹脂を得ることは公知であり、又、特定のカーボンブラックを配合した導電性樹脂も検討されている。

従来、導電性樹脂を得るためには、カーボンブラックの高い配合割合のもの、および比表面積の大きいカーボンブラックを配合する方法がとられている。特に比表面積が850 m^2/g 以上のカーボンブラック、例えばケツチエンブラックEC(商品名)を配合すると高度の導電性能を得られることが知られている。

しかしながら、このような組成物は、衝撃強度が極めて小さく、成形品外觀が悪い(ブツが多い)という問題点があつた。

本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意検討した結果、比表面積が850 m^2/g 以上のカーボンブラックと比表面積100 m^2/g 以下のカーボンブラックを特定割合で併用することに

より、秀れた衝撃強度および成形品外観を有し、且つ導電性の秀れた樹脂組成物が得られることを見出し、また、その組成物に少量の不活性フィラーを配合することにより、この特性がさらに高性能化することをも見出して本発明を完成した。

すなわち本発明は、下記(a)~(d)からなることを特徴とする樹脂組成物であつて、(a)を(a)+(b)基準で96~50重量部、(b)を(a)+(b)基準で4~50重量部、(c)を(b)100重量部に対して10~100重量部および(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して0~50重量部含有した導電性樹脂組成物である。

(a)熱可塑性樹脂

(b)BET式比表面積が $850\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラック(A)

(c)BET式比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のカーボンブラック(B)

(d)不活性フィラー

本発明の(a)成分である熱可塑性樹脂は、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリ

エチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などのポリ α -オレフィン；プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-エチレンランダム共重合体、エチレン-ブテン-1ランダム共重合体、エチレン-ヘキセン-1ランダム共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、無水マレイン酸グラフトポリプロピレンなどの α -オレフィン同志もしくは α -オレフィンと他のモノマーとの共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン三元共重合体などのビニルモノマー重合体または共重合体；スチレン、酢酸ビニルなどを含浸重合して変性したポリ- α -オレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体など）；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリフェニレンオキシドなどの芳香族ポリエーテルおよび

びそのポリスチレンなどによる変性品；ポリカーボネート；ポリフェニレンスルフィド；ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂などの中から一つまたは二つ以上の単独物または混合物が目的に応じて適宜選択される。

本発明の(b)成分であるカーボンブラック(A)は N_2 吸着によるBET式比表面積が $850\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $950\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものである。ケッチェンブラック（AKZO社商品名）などがこれに該当する。

本発明の(c)成分であるカーボンブラック(B)は N_2 吸着によるBET式比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものである。具体的にはアセチレンブラックなどがこれに該当する。

本発明の(d)成分である不活性フィラーは、無機質または有機質の非導電性フィラーである。具体的には金属原子およびケイ素の酸化物、水酸化物、硫化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩またはこれら化合物のいくつかが存在する各種粘土鉱物などの微細な粉末、木粉、モミガラなどの有機化合物の

微細な粉末などの中で非導電性のものが該当する。

代表的なものとしては炭酸カルシウム、タルク、マイカ、硫酸バリウム、クレー、シリカ、木粉、モミガラなどの微粉末を挙げることができ、これらは二種以上併用することができる。耐熱性や剛性の点では無機系フィラーの方が好ましい。

これら不活性フィラーの粒径は、要求性能に応じて適当なものを選ぶことができるが、一般には 100μ 以下、特に 20μ 以下の平均粒径のものが好適である。特に、炭酸カルシウム、タルク、マイカを用いると本発明の効果が大きく発揮されて好ましく、中でも平均粒径が $0.1\sim 5\mu$ の範囲の炭酸カルシウム、タルク、マイカは好ましい。

上述の(a)~(d)成分、すなわち、

(a)熱可塑性樹脂

(b)カーボンブラック(A)

(c)カーボンブラック(B)

(d)不活性フィラー

の配合割合は、(a)を(a)+(b)基準で96~50重量部、(b)を(a)+(b)基準で4~50重量部、(c)を(b)

100重量部に対して10~100重量部および(d)を(a)+(b)+(c)100重量部に対して0~50重量部配合するものである。

(b)成分のカーボンブラック(A)の配合割合が(a)+(b)基準で4重量部未満では組成物の導電性の発現が困難であり、50重量部を越えると成形性が不良となる。好ましい(b)の配合割合は(a)+(b)基準で6~20重量部である。(c)成分のカーボンブラック(B)の配合割合が(b)100重量部に対して10重量部未満では衝撃強度および成形品外観の改良効果が乏しく、100重量部を越えると衝撃強度がかえつて低下する。好ましい(c)の配合割合は(b)100重量部に対して20~60重量部である。(d)成分の不活性ファイラーは(a)+(b)+(c)100重量部に対して3~10重量部配合するのが特に好ましい。

本発明の組成物にはこれら(a)~(d)の必須成分のほかに2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、1,1,3-トリ-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、テトラ

キス〔メチレン(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキイ皮酸エステル)〕メタン、*n*-オクタデシル- β -(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオン酸エステルなどのフェノール系酸化防止剤；ジラウリル-チオ-ジプロピオン酸エステル、ジステアリル-チオ-ジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-チオ-ジプロピオン酸エステル、テトラキス(メチレン-3-ニドテシル-チオプロピオン酸エステル)メタンなどのイオウ系酸化防止剤；ジ(ジノニルフェニル)-モノ-(*p*-ノニルフェニル)フォスファイトなどのリン系酸化防止剤；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、オレイン酸亜鉛などの高級脂肪酸金属塩、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミドなどの滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、銅害防止剤、燐剤などを必要に応じて添加することができる。

本発明組成物は、たとえばバンバリーミキサー、ロール、プラベンダープラストグラフなどのパッチ式の混練機のほかに、一軸押出機、二軸押出機

で混練して得ることができる。

本発明は(a)および(b)両成分からなる組成物にさらに(c)成分を配合し、場合によりさらに(d)成分を配合して(a)および(b)両成分のみから成る組成物の問題点である衝撃強度が極めて小さく、かつ成形品外観が悪い(ブツが多い)という点を解決したものであるが、通常は衝撃強度および成形品外観に対して悪化要因である(c)成分あるいは(d)成分であるが、この(c)、(d)成分の特定量の配合が、(a)および(b)両成分から成る組成物においてはむしろ衝撃強度および成形品外観を飛躍的に向上せしめることは意外なことであった。

このような特定量の(c)成分あるいは(c)および(d)成分の配合効果の機構は明確には解明されていないが、(c)成分あるいは(c)および(d)成分の配合により(b)成分であるカーボンブラック(A)の分散形態が、衝撃強度および成形品外観に対して有利な方向に変化することが大きな要因と考えられる。

このようにして得られた本発明組成物は導電性、成形加工性、機械的性質、成形品外観に秀れ、各

種静電気障害防止材、電磁波シールド材などの用途に広く適性を有するものである。

実施例1

メルトフローレートが15g/10分のプロピレン-エチレンブロック共重合体(エチレン含量10重量%)と比表面積1000m²/gのカーボンブラック(ケツチエンブラック)との各種割合の混合物に、これらの合計量100重量部に対して0.2重量部の2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールを加え、さらに、比表面積70m²/gのカーボンブラック(アセチレンブラック)、不活性ファイラーである平均粒径0.3μmの炭酸カルシウムを各種割合で配合し、バンバリーミキサーにて混練してペレット化した。このペレットを射出成形機にて成形して得た試験片の衝撃強度、成形品外観および導電性(体積固有抵抗)を測定した。結果を第1表に示した。

第1表から明らかなように実施例のものは同じ(a)成分、(b)成分配合割合の比較例のものに比べて衝撃強度および成形品外観が著しく秀れ、しかも体積固有抵抗も小さかつた。

第 1 表

			実 施 例					比 較 例			
			実験底								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
組 成	(a) プロピレン-エチレン ブロック共重合体	重量部	90	90	90	80	80	90	90	80	80
	(b) 比表面積 1000m ² /g のカーボンブラック	重量部	10	10	10	20	20	10	10	20	20
	(c) 比表面積 70m ² /g のカーボンブラック	(b) 100 重量部 に対する重量部	20	50	20	30	30	—	120	—	150
	(d) 炭酸カルシウム	(a)+(b)+(c) 100重量部に 対する重量部	—	—	10	—	5	—	—	—	—
物 性	アイソット 衝撃強度 (JISK-7110)	Kg-cm/cm	4.1	5.3	6.8	3.3	4.1	1.8	1.7	1.5	1.6
	成形品外観	◎ 極めて良好 ○ 良 好 △ やゝ不良 × 不 良	○ (ブツ、ムラ 少い)	○ (ブツ、ムラ 少い)	◎ (ブツ、ムラ 極めて少い)	○ (ブツ、ムラ 少い)	◎ (ブツ、ムラ 極めて少い)	△ (ブツ、ムラ 多い)	×	×	成形不可
	体積固有抵抗 (SRIS 2301-1969 ホイットストンブリッジ法 により測定)	Ω・cm	200	60	9	4	0.8	800	—	9	

実施例 2

高密度ポリエチレンまたは直鎖状低密度ポリエチレンまたはナイロン66と比表面積1100m²/gのカーボンブラック(三菱油化試作品)との各種割合の混合物に、これらの合計量100重量部に対して0.3重量部の1,1,3-トリ- (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ヒープチルフエニル)ブタンを加え、さらに比表面積70m²/gのカーボンブラック(アセチレンブラック)、不活性ファイラーである平均粒径1.5μのタルクを各種割合で配合し、パンバリーミキサーにて混練してペレット化した。このペレットを射出成形機にて成形して得た試験片の衝撃強度、成形品外観および導電性(体積固有抵抗)を測定した。結果を第2表に示した。

第2表から明らかな通り、実施例のものは同じ(a)成分、(b)成分配合割合の比較例のものに比べて衝撃強度、成形品外観が著しく秀れ、しかも体積固有抵抗も小さかった。

第 2 表

特開昭60-124654(5)

			実 施 例						比 較 例		
			10	11	12	13	14	15	16	17	18
組成	(a ₁) 高密度ポリエチレン	重量部	85	85	—	—	—	—	85	—	—
	(a ₂) 直鎖状低密度ポリエチレン	・	—	—	80	80	—	—	—	80	—
	(a ₃) ナイロン 66	・	—	—	—	—	90	90	—	—	90
	(b) 比表面積 1100m ² /g のカーボンブラック	重量部	15	15	20	20	10	10	15	20	10
	(c) 比表面積 70m ² /g のカーボンブラック	(b) 100 重量部に対する重量部	33	33	10	10	20	20	—	—	—
	(d) タルク	(a) + (b) + (c) 100 重量部に対する重量部	—	8	—	10	—	15	—	—	—
物性	アイゾット 衝撃強度	Kg-cm/cm	3.8	5.2	3.1	4.5	4.1	5.2	1.3	0.7	0.9
	成形品外観	◎ 極めて良好 ○ 良好 △ やゝ不良 × 不良	○	◎	○	◎	○	◎	△	×	△
		(ブツ、ムラ) 少い	(ブツ、ムラ) 極めて少い	(ブツ、ムラ) 少い	(ブツ、ムラ) 極めて少い	(ブツ、ムラ) 少い	(ブツ、ムラ) 極めて少い	(ブツ、ムラ) 多い	(ブツ、ムラ) 極めて多い	(ブツ、ムラ) 多い	(ブツ、ムラ) 多い
	体積固有抵抗	Ω・cm	30	15	10	4	5000	1000	90	40	10000